

研究活動 IX . 物性実験グループ IX - 4 . 表面物性グループ

雑誌名	年次研究報告
巻	2013
ページ	203-214
発行年	2014-10
URL	http://hdl.handle.net/2241/00124612

IX—4 表面物性グループ

講師 東山和幸、久保 敦

大学院生 3名 卒研究生 3名

【1】STM像の数値計算：Pd(110)清浄およびK吸着表面（東山和幸）

K吸着Pd(110)は、金属表面へのアルカリ吸着の典型として興味深い。Kの挙動に関して、吸着初期と飽和吸着では明らかな違いが認められる。はじめはイオン状態で構造的に不規則であるが、吸着量の増加にともない中性化し一次元鎖を形成する [1]。ただしこれらの知見はSTM、LEED、仕事関数測定の実験から得られたものであり、理論的な支持が欠けている。

TersoffとHamannはLAPW法に基づいてAu(110)表面と探針間に流れるトンネル電流を計算した [2]。その結果、トンネル電流がフェルミ準位における局所状態密度に比例すること、さらに局所状態密度が全電子密度で近似できることを見いだした。バイアス条件を考えると、Pd(110)のSTM像もフェルミ準位における局所状態密度を反映していると考えられる [1]。今回、TersoffとHamannの処方に従って原子クラスターの電子密度を求めて実験と比較した。クラスター計算は孤立原子や欠陥のように周期性を持たない系に特に有効である。

Roothaan-Hatree-Fock型の原子波動関数 [3] を基底として用いた。波動関数の空間分布から判断してPdでは4d軌道のみ、Kでは4s軌道のみを考慮した。クラスターは3層構造で86個 (1×1) ないしは76個 (1×2) のPdと1個のK原子からなり、第1層Pd原子から見て第2近接点まで含むように構成した。真空を含めてクラスターをメッシュに分割し、各点の電子密度から等電子密度面を求めれば良い。ここでは効率を上げるため電子密度を真空側から表面に向かって計算し、設定した電子密度に達したときにその座標を記録するアルゴリズムを用いた。これは実際のSTMで使われている探針のアプローチの原理と同じである。計算は倍精度で行い、等電子密度面における密度の変動は設定値の5%以下であった。

図1にPd(110)表面に対する計算結果を示す。 1×1 では原子列方向の振幅が非常に小さい。これは波動関数のすその重なり [2] の影響であり、実験ともつじつまが合う。 1×2 に関しては第2層まで観測できた場合もあるが、たいていは第1層原子列のみであった。したがって、図1(c)の状況が図2(a)の実験に近い。図3に2倍周期方向の振幅の電子密度依存性を示す。STM測定からは電子密度の大きさに関する情報は得られていない。そこで実験で得られた振幅 1.6 \AA から密度を見積もると、およそ $1 \times 10^8 \text{ \AA}^{-3}$ である。Au(110) 1×3 はPd(110) 1×2 と同様に消失原子列構造を示す。 1×3 の計算において密度 $1 \times 10^8 \text{ \AA}^{-3}$ の振幅は

1.4Åである [2] 。PdとAuの違い、周期の違いはあるが、この良好な対応は計算が実験を定性的に説明し得ることを示している。

図2(b)に示すように、Kは1×2表面の凹み位置に吸着し、STM像では広がり大きい明るい点あるいは線として観測される。詳しく見ると明点は両側のPd原子列を覆うほど広がっている（図の矢印）。これはPd4d軌道とK4s軌道の空間的な広がりの違いに起因すると考えられる。図1(d)の計算はその様子を良く再現している。

[1] 平成17年度年次報告

[2] J. Tersoff and D. R. Hamann, Physical Review B31, 805(1985)

[3] E. Clementi and C. Roetti, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 14, 177(1974)

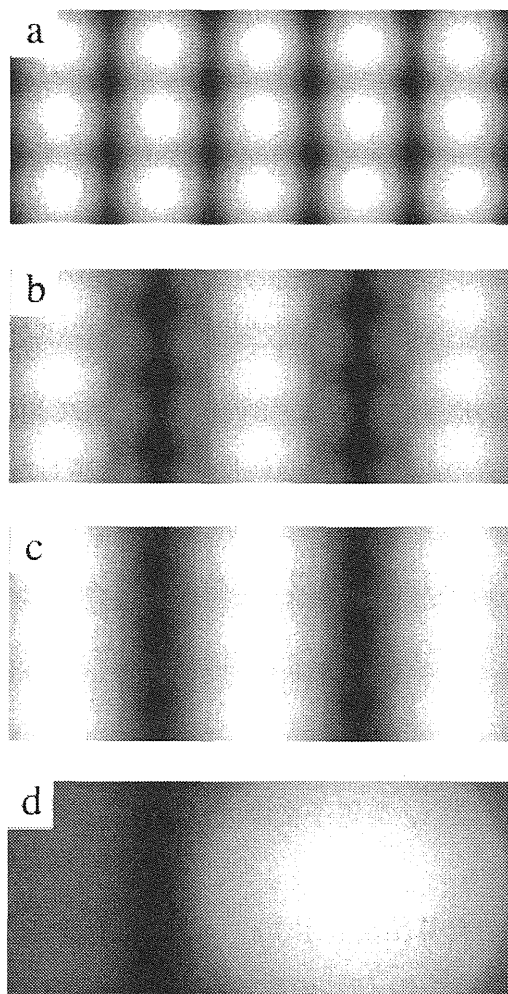


図1 : Pd(110)の等電子密度面。電子密度 (\AA^{-3}) は (a) $1 \times 1 : 1 \times 10^{-3}$ 、
(b) $1 \times 2 : 1 \times 10^{-3}$ 、 (c) $1 \times 2 : 1 \times 10^{-6}$ 、 (d) $1 \times 2 + \text{K} : 1 \times 10^{-6}$

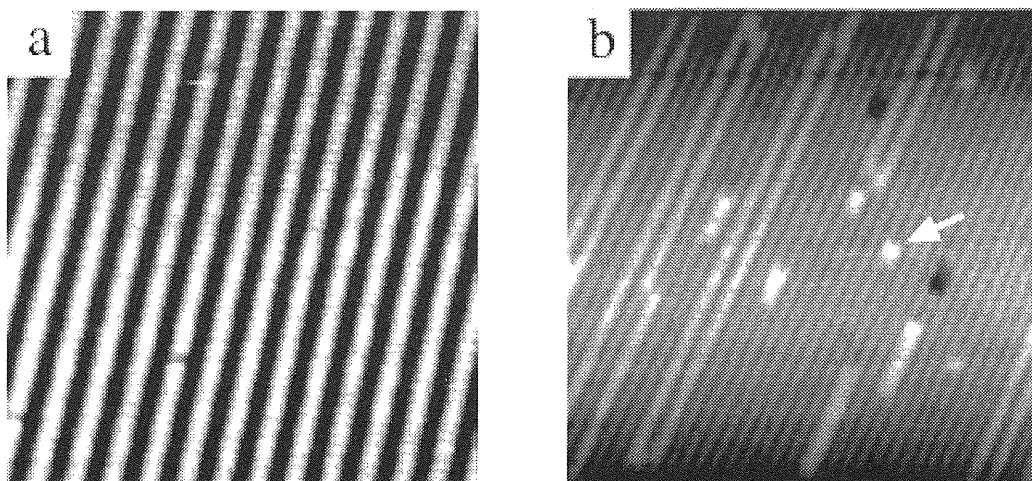


図 2 : Pd(110)のSTM像。 (a) 1×2 、 (b) $1 \times 2 + K$

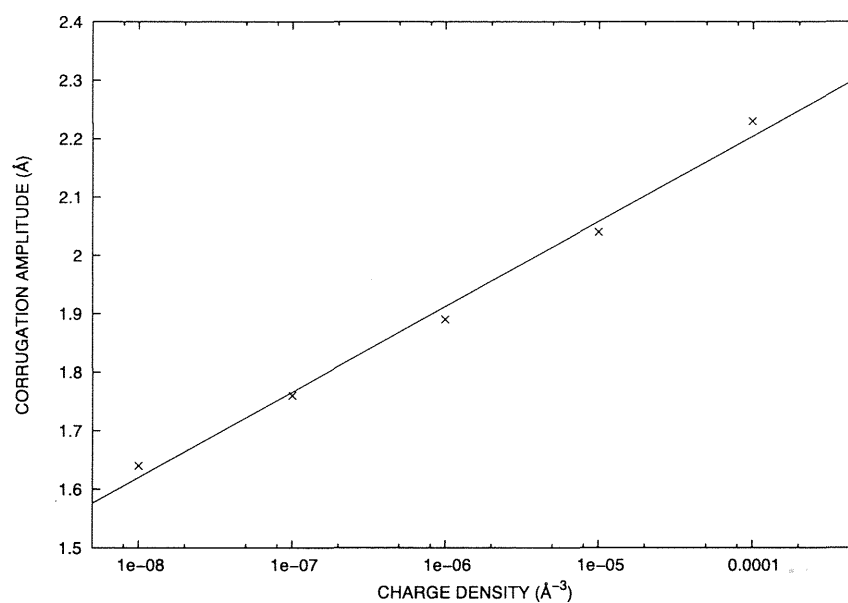


図 3 : 等電子密度面のうねり (corrugation) の振幅を電荷密度の関数としてプロット。
 1×2 消失原子列構造の2倍周期方向。

【2】表面プラズモンのフェムト秒ダイナミクス

(1) 表面プラズモン波束の金属ナノ構造における光学応答（軽部、久保）

金属 - 誘電体界面に光励起される電子密度波である伝搬型表面プラズモン(Surface Plasmon, SP)は、コヒーレンス性を有し、波の干渉に基づいたプラズモン波の「光学素子」を構築することで伝搬の方向を人為的に制御することができる。しかし、金属 - 誘電体界面に局在する表面プラズモンが、金属ナノ構造で形成された「光学素子」による回折を受けた後も引き続き界面に留まり得るかどうかは自明ではない。表面プラズモンの輻射損失を抑え二次元面内で効率的に機能する光学素子を構築するには、散乱体の構造を吟味した上で、ナノスケールの精度で作製することが求められる。そこで本研究では、第一に、電子線リソグラフィ法を用いたナノスケール光学素子の製作法を確立し、最も基本的な光学素子であるブラッグミラーの作製・評価を行った。

近年のプラズモニクス研究では、様々な構造における表面プラズモン波の導波特性が評価されているが、そのほとんどが励起光源に連続発振(cw)レーザーを用いたものであり、時間平均化された電場強度の分布を観察・解析するに留まっている。超高速情報処理デバイスにプラズモニクス素子を適合させる為には、プラズモニクス構造内での超短パルス状のプラズモン波束のダイナミクスに関する知見が不可欠である。そこで、第二には、パルス幅 10 fs の超短パルスを励起光源に用い、金属表面、ならびにブラッグミラーにおけるプラズモン波束の伝搬と光学応答のダイナミクスを、時間分解顕微鏡の手法を用いて研究した。さらに、第三には、実験で得られるプラズモン波束の時間分解顕微鏡と比較し得る二次元解析モデルを、平坦平面上の波束伝搬にはプラズモンモードの複素分散関係を、ナノ構造による回折・散乱にはホイヘンス原理を用いて構築した。これにより、プラズモン波束の時間分解像に対し見通しの良い物理的解釈を与えることに成功した。

試料は、Si 基板上に Au 蒸着膜を形成し、その上に電子線リソグラフィ法を用いて幅 150nm、高さ 70nm の Au ナノリッジからなる SP カップラー、ならびに周期 500nm のグレーティング構造を形成する事で製作した(図 2.1.1)。さらに色素ドーパ PMMA による蛍光層を表面に形成した。パルス幅 10fs、搬送波長 820nm の同軸ポンプ-プローブ光パルス対を試料に照射しカップラーから伝搬する SP 波束を時間分解二光子蛍光顕微鏡法により動的に可視化した。

図 2.1.2(a)-(d)に、まず単一のナノリッジ（カップラー）構造に対し、遅延時間(τ): 30 – 136 fs の光

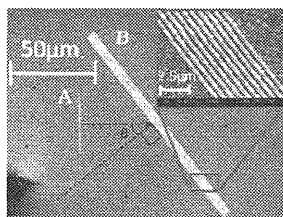


図 2.1.1. 試料の電子顕微鏡写真。A: カップラー, B: グレーティング

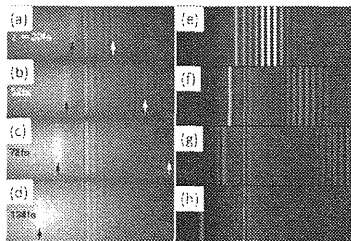


図 2.1.2 (a-d): Au カップラーで励起された SP の時間分解顕微鏡像。τ = 30, 52, 78, 136 fs での像を示す。(e-h): 対応するシミュレーション。

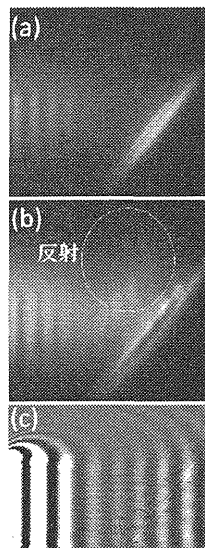


図 2.1.3. (a, b): SP 波束のブラッグ反射顕微鏡像。(c): シミュレーション。

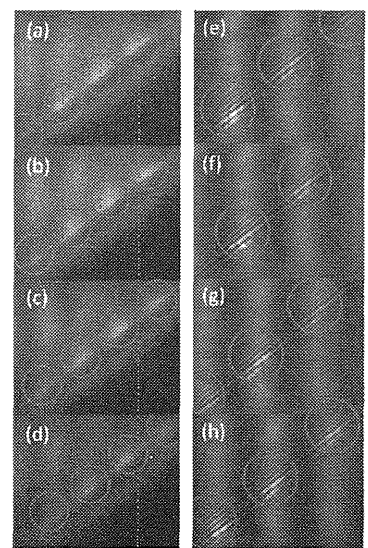


図 2.1.4. (a-d): 遅延時間 $\tau = 56.7$ fs ($21 \times 2\pi$ rad) から 0.68 fs ($1/4 \times 2\pi$ rad) までの SP 波束のブラッグ反射の時間分解顕微鏡像。(e-h): 対応するシミュレーション。

パルス対を試料垂直から入射角 50°で照射した場合の SP 波束の時間分解顕微像の例を示す(光パルスは図の左側から右方向に向け照射)。カップラーの前方(右)、および後方(左)の両方向に伝搬する SP 波束が励起され、遅延時間 τ を隔てたプローブ光と干渉し表面電磁場強度のビートを形成する。干渉ビートの波長(λ_{beat})は SP の波数ベクトル(k_{SP})と試料表面に投影された光の波数ベクトル(k_i)の差、 $\Delta k (=|k_{\text{SP}} - k_i|)$ を用いて $\lambda_{\text{beat}} = 2\pi/\Delta k$ と表され、これを実験条件にあてはめると λ_{beat} は前方側で 2.83 μm 、後方側で 0.45 μm と見積もられる。従って、前方伝搬の場合は空間的に広がったビートとして、後方伝搬の場合はビートは顕微鏡の分解能を上回るため観察されず、全体がより空間的に局在した帯状の明領域として可視化される。

次に、 $\tau=0$ および 83.7 fs での、Au 表面上に形成したブラッグミラーにおける SP 波束の反射の顕微像を、それぞれ図 2.1.3(a),(b)に示す。ブラッグ条件を満足する場合には、 τ の増大に伴いミラーから鏡面反射方向へと反射波面が伸びる様子が観測された(図 2.1.3(b))。さらに詳細に見ると、反射波の電場強度は一様ではなく、波面先端に向けて伸びる筋状の分布を呈する。筋の位置はポンプ-プローブ位相遅延の増大に伴い右方向(反射波面の伸展と直角の方向)に進むが、この変位はカップラーから伝搬してくる SP 波のビートの動きと同期している。図 2.1.4 (a-d)に、遅延時間 $\tau=56.7$ fs (位相遅延: $21 \times 2\pi$ rad)から遅延増加 0.68 fs (同 $1/4 \times 2\pi$ rad)ごとの顕微像を、ブラッグミラー部を拡大して示す。伝搬干渉ビートは、“腹”がブラッグミラーと交差する箇所(図 2.1.4(a-d)の丸)で特に電場強度が高く、その位置は位相遅延を $1/4 \times 2\pi$ rad 増加するごとに $1/4 \times \lambda_{\text{beat}}$ ずつ右方向にずれていく。反射波の筋はこれらの丸で示す明部を起点としており、その位置が遅延の増大による明部の移動に同期してスライドしていくことから、筋の形成には伝搬 SP 波束、反射 SP 波束、およびプローブ光の、3 成分の干渉が主要な寄与をなしていると示唆される。

複数の波の干渉で構成される時間分解顕微像を解釈するために、解析モデルによるシミュレーションを行った。波束は多数の異なった振動数(ω_i)の平面波群(フーリエ成分)の重ね合わせで表される。複素波数ベクトル($k_{\text{sp}}(\omega_i) = k'_{\text{sp}}(\omega_i) + ik''_{\text{sp}}(\omega_i)$)を用いると、平面波が距離 x 進んだ時の位相は $\phi_i(x) = \phi_i(0) + k'_{\text{sp}}(\omega_i) \cdot x$ 、振幅は $R_i(x) = R_i(0) \cdot e^{-k''_{\text{sp}}(\omega_i) \cdot x}$ と表される。十分広いスペクトル領域のフーリエ成分を考慮に入れることで、SP の分散関係が直線でないために生じる、伝搬に伴う波形の変形と減衰を正しく取り込むことができる。あらゆる位置 x における位相と振幅を計算し逆フーリエ変換することで各位置における SP 波束の形状を得る。これにプローブパルスを足し合わせることで伝搬 SP 波束とプローブパルスの干渉を再現し、この像を時間積分することにより、実験で得られる一次元に伝搬する SP 波束の時間分解像と比較し得るシミュレーション像を得る。さらに、この一次元モデルを二次元へ拡張し、ナノ構造における回折・散乱をホイヘンス原理を用いて表す。この二次元モデルを用いて、ブラッグ反射を、伝搬 SP 波束、プローブ光、SP 反射成分の干渉としてシミュレーションを行う。

まず、構築したモデルによる一次元に伝搬する干渉ビートのシミュレーション結果を図 2.1.2(e-h)に示す。SP 波束 - プローブ光の干渉の左右非対称性に起因する、ビート波長の違いや波束の伝搬速度の見かけ上の違いがよく再現されている。次に、二次元モデルで行ったブラッグ反射のシミュレーション結果を図 2.1.3(c)に示す。ブラッグミラーと伝搬干渉ビートが交差する位置付近に反射 SP 成分に起因する空間的に詰まったビート(反射干渉ビート;図 2.1.3(c)の丸)が観察された。図 2.1.4 (e-h)に、同(a-d)に対応する遅延時間でのシミュレーション結果を示す。遅延時間を増やしていくと、伝搬干渉ビートと共に、反射干渉ビートの形成される位置(図 2.1.4(e-h)の丸)が移動する様子が見られる。この結果は本質的に実験結果を再現しており、このことから、実験で得られた筋状の電場分布は確かに反射 SP に起因し、伝搬 SP 波束・反射 SP 成分・プローブ光の 3 成分干渉の結果として解釈できることが確認された。

(2) フェムト秒マイクロスポットレーザーによる表面プラズモンの励起と可視化 (加藤、久保)
 金属表面の微小な領域において励起された表面プラズモン(Surface plasmon, SP)波束の動きを可視化、解析し、時空間的な発展のダイナミクスを観察するには、試料表面の定まった場所にフェムト秒光パルスピンポイントで正確に集光しなければならない。しかし、時間幅が約 10 フェムト秒の超短光パルスを対物レンズに通すと、多大な群速度分散のために時間幅は数 10 倍程度にも広がってしまう。波束運動の時間発展を観察するには、対物レンズの焦点で約 10 フェムト秒の時間幅が得られるよう、精密な群速度分散補償を行う必要がある。これを実施するには、分散補償法として通常用いられる、ガラスプリズム対やチャープミラーでは不十分であり、パルス光のスペクトル成分ごとの位相変調量をより柔軟に制御できる機構が必要となる。そこで、空間光変調器(Spatial Light Modulator: SLM)を用いた分散補償法の構築を行い、さらに集光したフェムト秒光パルスを試料面に垂直に入射し、SP の励起、伝搬を観察する二光子蛍光顕微鏡の開発を行った。

レーザー光源にはパルス幅 9fs、搬送波長 820nm のフェムト秒チタンサファイアレーザーを使用した。対物レンズを含む各光学素子に対する群速度分散はまずチャープミラー、プリズムペアにより低次(二次)の分散補償を施した後、さらに SLM を用いることでより高精度な分散補償を行った。超短パルスの電場はパルスの中心波長に対応した角周波数 ω_0 で振動している。媒質中を中心周波数 ω_0 で x 方向へ伝播するパルス光波は、 $E(x, t) = A(x, t) \exp[i(\omega_0 t) - k(\omega)x]$ で示される(但し、 $A(x, t)$ は光の振幅、 $k(\omega)$ は波数)。波数の周波数での二回微分 $k''(\omega)$ は群速度分散を表し、またパルスのフーリエ成分の位相 $\varphi(\omega) = -k(\omega)x$ であることから、位相の周波数での二回微分 $\varphi''(\omega)$ はパルスの変形を決定する主要な項となる。そこで、SLM をミシガン州立大学の M. Duntas らにより開発されたアルゴリズム、Multiphoton intrapulse interference phase scan (MIIPS)により制御し、非線形光学結晶(BBO)へのパルス集光で得られる SHG スペクトルから $\varphi''(\lambda)$ (但し、 $\lambda = 2\pi c/\omega$)を直接測定した(図 2.2.1)。SLM を用いて適当な位相関数 $f(\lambda)$ の二回微分 $f''(\lambda)$ を波長に依存しない一定量($-500\text{fs}^2 \sim 500\text{fs}^2$)としてパルスに与えた場合の SHG スペクトルは、与える $f''(\lambda)$ に応じてシフトする。図 2.2.1 では、 f'' の値を $-500\text{fs}^2 \sim 500\text{fs}^2$ まで掃引するのに従い、SHG スペクトルのピーク波長が 390nm から 410nm まで連続的にシフトする様子が確認できる。このグラフから各基本波波長(図 2.2.1 では 680nm から 920nm)に対し SHG 強度が最大となる f'' の値を読み取ることで、 $\varphi''(\lambda)$ を決定する。今回は、スペクトル強度が最大となる f'' を直線フィッティング(図 2.2.1 白線)し、対物レンズ集光面でパルスを最適化するために与えるべき位相関数: $f''(\lambda) = -\varphi''(\lambda)$ を得た。 $f''(\lambda)$ を $\varphi''(\lambda) + f''(\lambda) = 0$ となるようにパルスに与えることで、試料面での位相分散が三次項まで最小となるようにし、パルス幅を 14.4fs まで圧縮した。(図 2.2.2)

次に、上記のフェムト秒パルスを用いて SP の励起と可視化を行った。試料は Au 蒸着膜上に電子線リソグラフィによりナノスケールの Au エッジ構造を形成したものであり、さらに表面に

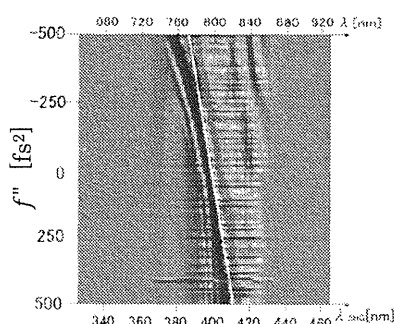


図 2.2.1 MIIPS によるフェムト秒レーザーパルスの分散計測

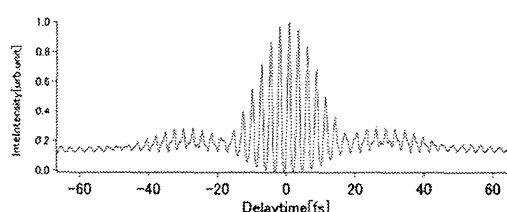


図 2.2.2 対物レンズ集光下におけるフェムト秒パルスのフリンジ分解自己相関。MIIPS によりパルス幅を 14.4 fs まで圧縮した。

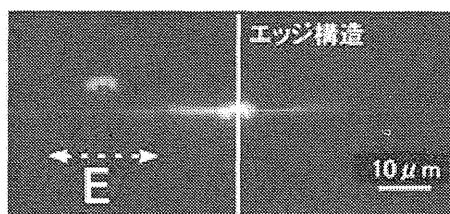


図 2.2.3 対物レンズで集光したフェムト秒マイクロスポットパルスにより励起された表面プラズモンの蛍光顕微鏡像。

色素ドーブ PMMA により蛍光層を形成している。対物レンズを通して集光させたスポット径約 $5\mu\text{m}$ の励起光をエッジ構造に対して垂直な偏光で入射させることにより、エッジ構造から伝搬する SP の顕微像を観察した(図 2.2.3)。Au エッジ構造からジェット状に伝搬する SP 顕微像は、励起光の偏光方向がエッジ構造に対して平行の場合には見られず、TM 波である SP 励起の偏光選択則と一致する。顕微像は Au 表面の SP のエバネッセント場により試料表面の蛍光色素が二光子励起されて発した蛍光を可視化したものであると理解でき、フェムト秒レーザーを用いて局所的領域から励起される SP の伝搬を確認した。

本手法をマイクロスポットから伝搬する SP ダイナミクスの研究に適用するため、非同径・同軸ポンプ-プローブパルス対を生成するマッハ-ツェンダー干渉計の製作に取り組んでいる。干渉計内で非同径ダブルパルスを生成し、スポット径を絞ったポンプ光に対してプローブ光を試料の広範囲に照射することで、局所領域で励起された SP 波束の時間発展の観察を可能とする計画である。

(3) 長距離伝搬型表面プラズモン導波路の作製、及びその波束ダイナミクスの解明 (片倉、久保)

伝搬型表面プラズモンは金属-誘電体の単一界面に局在し界面に沿って伝搬するプラズマ波であるが、もし金属層の厚みが数 10 nm 以下であり、上下が等しい誘電率の誘電体で挟まれている場合、金属薄膜両面の表面プラズモンは相互作用し、異なった対称性を持つ 2 つのモードに分裂する。上下方向に対し反対称な電場分布を持つモードを長距離伝搬型表面プラズモンポラリトン(Long Range SPP; LRSPP)、対称なモードを短距離伝搬型表面プラズモンポラリトン(Short Range SPP; SRSPP)と言う。LRSPP は、金属薄膜内部の電場は横波成分が主要で、界面への電場の閉じ込めは弱く、強度分布は誘電体側に大きく張り出す。そのため単一界面の SPP に比べ、LRSPP の分散曲線はライト・ラインに近づき、波長、群速度もそれぞれ光波長、光速により近づく。一方、SRSPP は、金属薄膜内部で主成分が縦波の電磁場、界面への強い閉じ込めを有し、分散曲線はより波数の大きな側へと曲がり、またより短い波長、遅い群速度を持つ。表面プラズモン波を情報伝達の担い手とするプラズモニクデバイスを実現するには金属のオーミックロスに由来する短い伝搬長が障害になるが、その一部は LRSPP モードを利用する事で解消されることが考えられる。本研究では、LRSPP 導波路を作製し、導波路内の SP 波束伝搬の様子をフェムト秒時間分解二光子蛍光顕微鏡法により可視化することを目的とする。

まず、LRSPP 導波路を設計するため FDTD 法(時間領域差分法)による波束伝搬のシミュレーションを行った。図 2.3.1 に、(a): LRSPP、および、(b): SRSPP の波束伝搬のシミュレーション例を示す。計算モデルは厚さ 20 nm の金(Au)薄膜の両面を SiO_2 で挟んだものであり、これを中心波長 820 nm 、時間幅 9 fs の変調ガウス型光源で励振した。図に示すのは、励振後 40.8 fs における電場の表面垂直成分(E_z 成分)の分布である。LRSPP では電場のしみ出しが大きく、SRSPP では電場の閉じ込めが強

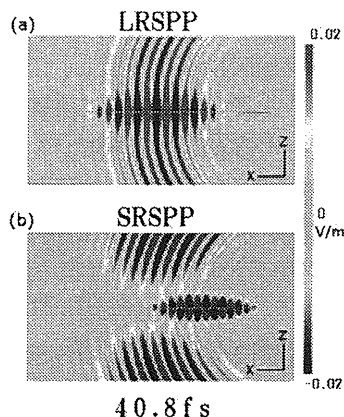


図 2.3.1
SiO₂-Au-SiO₂ 構造における表面プラズモン波束伝搬の FDTD シミュレーション；
40.8 fs における電場の表面垂直成分の分布：(a) LRSPP, (b) SRSPP

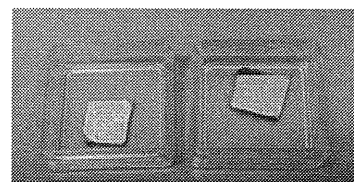


図 2.3.2 エポキシ樹脂/Si 基板上にマグネトロンスパッタ装置により Au 蒸着を施した例 (写真)

くなっているのが分かる。また、LRSPP は光に近い速度(光速の 95%)で伝搬するためプラズモン電場が励起光源からの円筒波と連続的につながっているのに対し、SRSPP の伝搬速度は遅い(同 64%)ためプラズモン波は円筒波より遅れている。

シミュレーションの結果を基に、製作する試料の設計を行った。LRSPP の伝搬距離の延長は金属膜厚が薄ければ薄い程強くなる。しかし、実際に製作する金属膜厚の揺らぎ等を考慮し、金属膜の厚さは 20nm に決定した。また、誘電体の厚さは LRSPP のしみ出しを十分にカバーするものとし 2 μ m に決定した。導波路構造は、幅 20 μ m の金属薄膜が均一の誘電体に包埋された金属ストリップ構造とし、金属の材料は化学的に安定しかつ伝搬損失の少ない Au とした。誘電体には、光路接着用低損失エポキシ樹脂(屈折率 1.451)を用いるものとした。この樹脂は屈折率が SiO₂ と近いことや UV 硬化式であり加熱が不要であることなどから選定した。製作手順は以下の通りである。まず、Si 基板上にエポキシ樹脂を 2 μ m スピンコートし、UV 硬化する。次に、マグネトロンスパッタ蒸着装置でエポキシ樹脂層上に Au を 20nm 蒸着する。さらに、ポジ型レジストとマスクレス露光機を用いて幅 20 μ m のストリップ導波路構造を描画し、現像処理後に不要な Au 膜をアルゴンイオンミリングで除去する事で導波路とする。その後、同様の樹脂を再度 2 μ m スピンコートし、最後に集束イオンビームを用いて導波路端を掘削してカップラー(光励起部)を作製する。図 2.3.2 に、エポキシ樹脂上に Au をスパッタ蒸着した試料の例を示す。Au 膜の蒸着には筑波大学・微細加工プラットフォームの、導波路構造の描画・製作には産業技術総合研究所・ナノプロセッシング施設の支援をそれぞれ受けた。

(4) 相変化材料 GeTe-Sb₂Te₃ 多層膜構造における表面プラズモンの導波 (杉山、久保)

金属-誘電体界面を導波する表面プラズモンの伝搬特性は、金属あるいは誘電体の誘電率(複素屈折率)が変わればそれに伴って変化する。この性質を用い、金属表面を利得媒質で修飾し光励起を行う、あるいは金属-酸化物絶縁体-半導体(MOS)を形成し外部電圧の印加により界面のキャリア密度を制御する、等の方法により、表面プラズモンの能動素子を実現する研究が世界的に進められている。

本研究では、相変化材料を用いた表面プラズモンの能動制御の基礎的研究を推進する。相変化材料とは、加熱・冷却を制御することで固相の性質を可逆的に変化させることのできる物質である。相変化材料の固相の変化は、それ自身の電気的・光学的特性の変化を伴うため、DVD-RAM や Blu-ray といった光ディスクに用いられている。そこで本研究では、相変化材料 GeTe-Sb₂Te₃ (GST) を含む多層膜構造中に表面プラズモンを励起・伝搬させ、GST の相変化によって表面プラズモンモードに変調が導けるかを調査した。最終的には、GST を含む多層膜構造の上層に入力(source)、下層に出力(drain)のためのスリット構造を有する新規光学デバイスの開発を目的とする。

まず、多層膜構造を伝搬する表面プラズモンの振る舞いを調べるため、時間領域差分法(Finite Difference Time Method, FDTD 法)を用いたシミュレーションを行った。計算モデルとして、Au(200 nm)/ZnS-SiO₂(20 nm)/GST(40 nm)/Al₂O₃(1200 nm)/Au(400 nm) からなる多層膜構造を作製し、この多層膜構造に幅 600 nm のスリット構造を設定した(図 2.4.1)。スリットと直交する向きに直線偏光する波長 $\lambda=1550$ nm の平面波を照射することで、スリット構造を起点とする表面プラズモンを励起し、各物質界面上を導波させる。本シミュレーションでは、GST の光学特性(屈折率と消衰係数)を 2 種類用意した。すなわち、成膜直後(asdepo)と、加熱による相変化後(annealed)の光学特性である。これらを変化させることで、多層膜構造内を伝搬する表面プラズモンに対する GST の相変化の寄与を調べた。

計算の結果について、多層膜構造中の電場強度の z 方向に対する依存性を図 2.4.2 に示す。ZnS-SiO₂ 内部に高い電場強度が存在し、界面上を x 方向に伝搬する表面プラズモンが励起されていることが分かる。シミュレーションの結果、この表面プラズモンは 4 μ m 程度伝搬することが判明した。ま

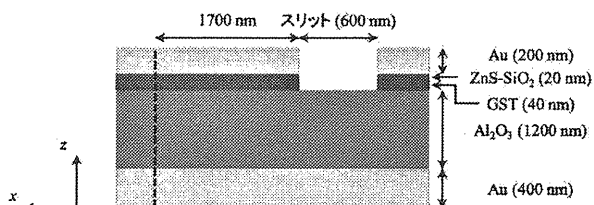


図 2.4.1 相変化材料を含む多層膜構造の FDTD シミュレーションモデル

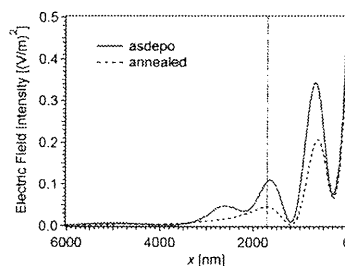


図 2.4.3 シミュレーション結果：GST 層相変化に伴う Au/ZnS-SiO₂ 界面における電場強度分布の変化。

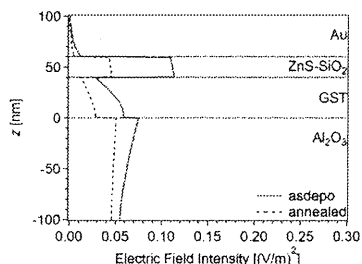


図 2.4.2 シミュレーション結果：GST 層相変化に伴う多層膜構造内での電場強度分布の変化。(x ~ 1700 nm)

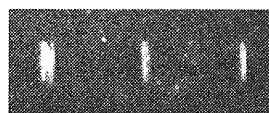


図 2.4.4 多層膜試料に形成された単スリットからの透過 IR 光の顕微鏡像；スリット幅：50, 20, 10 μm

た、GST が asdepo のときと annealed のときとでは、各界面の電場強度の値に変化が見られた。Au/ZnS-SiO₂ 界面の ZnS-SiO₂ 側における電場強度について、スリット端からの距離 (x 方向) に対する依存性を図 2.4.3 に示す。GST が asdepo のときに比べて annealed のときの電場強度が小さい値を示していることが分かる。これは、GST が相変化することで消衰係数 k が大きくなったためだと考えられる。そのため、GST の相変化によって Au/ZnS-SiO₂ 界面の電場強度に変調が得られると言える。特に大きな変調が見られる領域は $x \sim 1600$ nm 付近と $x \sim 2700$ nm 付近の 2 箇所と見積もられた。

また、FDTD シミュレーションにより、図 2.4.3 に示すほどの変調量は得られないものの、Au/ZnS-SiO₂/GST/Al₂O₃/Au 構造に単一ナノスリット構造を形成するだけでも、スリットの透過光強度が GST の相変化により数%変調するとの見通しが得られたので、まずこの効果を実験的に検証するための予備実験を行った。試料は、スパッタ成膜によって Al₂O₃ 基板上に作製された Au (200 nm)/ZnS-SiO₂ (20 nm)/GST (40 nm)/Al₂O₃ (430 μm) からなる多層膜に対し、集束イオンビームエッチングによりスリット構造を形成する事で製作した。各スリット構造の長さは 200 μm、幅は 100 ~ 1 μm である。これに、IR レーザー (波長 $\lambda = 1550$ nm) を照射し透過光を観察した。IR レーザーは焦点距離 $f = 100$ mm のレンズを用いて試料表面に集光し、スリットからの透過光を IR コンバータを用いて可視光に変換した上で、対物レンズ (x5) を接続した CCD カメラで観察した。幅 10 ~ 50 μm のスリットからの透過光を観察した様子を図 2.4.4 に示す。今回の実験では、幅 2 μm のスリットからの透過光までを観察することができた。対物レンズを用いる事により、各スリットからの透過光を選択的に検出することが確認された。透過光の検出感度は、検出器に InGaAs フォトディテクターを用い、ロックイン検出を行うことで格段に向上させることが可能である。IR 光検出の高感度化を行ったうえで、GST 相変化に伴う透過光強度変調の検出を行う計画である。

本研究は、産業技術総合研究所ナノエレクトロニクス研究部門、中野隆志博士との共同研究で行った。

(5) フェムト秒レーザー励起光電子顕微鏡法による Au 局在型表面プラズモンの高空間分解観察 (久保)

複数の金属ナノ粒子からなるプラズモニック構造に担持される局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) の固有振動数、および固有モードの空間的な広がりや対称性は、ナノ粒子同士の近接の度合いや物理的接触の有無、またはナノ粒子の数などによって鋭敏に変化する。例えば、ナノ粒子 2

連球からなる構造では、微小ギャップを隔てた場合には電場はナノスケールのギャップ領域に局在し巨大な電場増強を呈すが、この強い電場の局在性は粒子同士の物理的な接触と共に消失し、非局在的な双極子モードと四重極子モードに分裂する。また、多粒子配列構造においては極めてスペクトル幅の狭い固有モードが生じるとの理論予測もなされている。このようなナノ粒子配列構造における電場増強や空間的局在性、あるいはモードのコヒーレンス寿命についての知見は、LSPR の援用による光捕獲や光電変換効率の向上、また、それを利用した光触媒能の高性能化や高効率太陽電池を実現する上で不可欠である。

金属ナノ構造の電磁場モードを直接観察する事を目的とし、近年、北海道大学電子科学研究所・三澤弘明教授の研究グループとの共同研究により、7 fs チタン・サファイアレーザーを励起光源とする光電子顕微鏡(PEEM)の建設を行ってきた。当装置がはいよいよ稼働を始め、金属ナノブロックのプラズモンモードを世界最高峰の空間分解 7 nm で可視化することに成功した。

試料は、Nb ドープ TiO₂ 基板上に光アンテナ構造として一辺 100 nm 四方の Au ナノブロック構造を電子ビームリソグラフィ法により作製したものである。7 fs レーザーを真空チャンバー中に設置された試料表面に集光し、プラズモンモードの励起による強い金属分極により真空中に放出される光電子の空間分布を、PEEM により顕微的に画像化した。図 2.5.1 にナノギャップを有する金構造体の PEEM 像を示す。図の輝点は、金属ナノ構造がアンテナとなり光エネルギーを捕獲し、それを超微細な領域である「ナノギャップ」に凝集させる事が実現できていることを示す。さらに、ポンプ-プローブ法と組み合わせることにより、このようなプラズモンモードの振動の位相緩和が ~ 10 fs の間に生じることを動的に可視化することにも併せて成功した。

当成果は Light: Sci.&Appl.誌に発表し、併せて北海道大学との連名によるプレス発表(2013 年 12 月 20 日)を行った。Yahoo!ニュース、マイナビニュース、Web ジャーナルオプトロニクス等、複数の Web 媒体で紹介された。

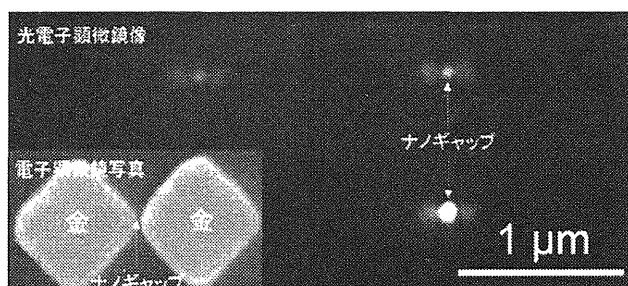


図 2.5.1 7fs チタン・サファイアレーザー励起光電子顕微鏡法による、Au ナノブロック構造のナノギャップ部に局在するプラズモンモードの可視化。囲みにナノブロック構造の電子顕微鏡像を併せて示す。

YAHOO! ニュース IDでもっと便利に検索可能 ログイン

ニュース Q

トップ 速報 写真 映像 雑誌 求人 Buzz 専断調査 ランキング
国内 国際 経済 エンタメ スポーツ IT・科学 ライフ 地域

[PR] 低金利の銀行カードローン特集! お急ぎの方も今すぐ
KDDI プログラムサービスを終了へ コンピュータボックス

IT・科学 IT総合 科学 製品

北大と筑波大、10fs以下の時間のみに存在する電子のさざ波の観測に成功

マイナビニュース 2013年12月25日(水)10時28分配信

北海道大学(北大)と筑波大学は12月20日、10-14秒以下の(10fs以下)の短い時間内しか発生しない、電子のさざ波の動きを観測したと発表した。

【も > とほかの写真をみる】

同成果は、北大 電子科学研究所の三澤弘明教授、筑波大学 数理物質系の久保敦典氏らによるもの。詳細は、Nature Publishing Groupの「Light: Science & Applications」に掲載された。

写真: マイナビニュース

載された。

(Yahoo!ニュース、2014 年 1 月 10 日)

OPTRONICS

HOME TOP ニュース Web 記事 特設企画 連載

update:2013年12月25日

北大と筑波大、ナノの世界の電子のさざ波を見ることに成功

北海道大学電子科学研究所教授の三澤弘明氏の研究グループ、および筑波大学数理物質系の久保敦典氏らは、わずか $\sim 10^{-14}$ 秒(~ 10 フェムト秒)の短い時間内しか発生しない、ナノの世界に生きる電子のさざ波の動きを観測することに成功した。

(Web ジャーナルオプトロニクス、
2013 年 12 月 26 日)

〈学位論文〉

1. 修士論文 軽部 大雅、 「表面プラズモン波束の金属ナノ構造における光学応答」
2. 卒業論文 岩室 洋隆、 「Au ナノグレーティングによる表面プラズモン波束の伝搬制御」
3. 卒業論文 杉山 岳、 「相変化材料 GeTe-Sb₂Te₃ 多層膜構造における表面プラズモンの導波」
4. 卒業論文 真鍋 祥史、 「金ナノ粒子連球構造の局在型表面プラズモン共鳴」

〈論文〉

1. Q. Sun, K. Ueno, H. Yu, A. Kubo, Y. Matsuo, H. Misawa, “Direct imaging of the near field and dynamics of surface plasmon resonance on gold nanostructures using photoemission electron microscopy”, *Light Sci. Appl.* **2**, e118 (2013)
2. L. Zhang, A. Kubo, L. Wang, H. Petek, T. Seideman, “Universal Aspects of Ultrafast Optical Pulse Scattering by a Nanoscale Asperity”, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18648 (2013)

〈国際会議〉

1. A. Kubo, “Design of Plasmon fields using nano-fabrication techniques and femtosecond light pulses”, The 74th JSAP Autumn Meeting 2013, JSAP-OSA joint symposia, 2013 年 9 月 18 日, Kyoto, Japan [招待講演]

〈国内会議〉

1. 久保敦, “時間分解顕微鏡法で見る伝搬型/局在型プラズモンのダイナミクス”, ナノフォトニクスシンポジウム「ナノフォトニクスにおける複雑性・多様性と機能」応用物理学会日本光学会ナノオプティクス研究グループ, 2013 年 7 月 17 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス来往舎 [招待講演]
2. 久保敦, “表面プラズモンの観察法 - 顕微鏡の選択から時間分解映像の解釈まで”, 第5回プラズモニック化学シンポジウム チュートリアル講演, 2013 年 11 月 15 日, TKP 神田ビジネスセンター [招待講演]
3. 久保敦, “フェムト秒時間分解顕微鏡法の開発と固体表面における光応答現象の映像化への適用”, 2013 年真空・表面科学合同講演会 第33回表面科学学術講演会/第54回真空に関する連合講演会, 2013 年 11 月 26 日, つくば国際会議場 [受賞記念講演]
4. 久保敦, “光波束を閉じ込めて可視化する一局在型/伝搬型表面プラズモンのフェムト秒映像”, 第3回超高速光エレクトロニクス研究会/第20回光波シンセシス研究グループ研究会「先端光源と画像化・可視化技術の展開」, 2013 年 12 月 11 日, 理化学研究所 [招待講演]
5. 久保敦, “フェムト秒レーザーで励起される表面プラズモンのダイナミクス”, 第14回レーザー学会東京支部研究会 電気学会光・量子デバイス技術研究会「先端光・量子源でみる物体・物質の構造」, 2014 年 3 月 5 日, 東海大学高輪キャンパス [招待講演]
6. 久保敦, “10fs レーザーパルスによるプラズモン波の励起と時間分解可視化”, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 17 日, 青山学院大学相模原キャンパス [招待講演]
7. 久保敦, 諸徳寺匠, 江口美陽, 笠谷岳士, 宮崎英樹, “金ナノ粒子配列構造の表面プラズモンダイナミクス”, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 26 日, 徳島大学
8. 加藤佳祐, 久保敦, “フェムト秒マイクロスポットレーザーによる表面プラズモンの励起と可視化”, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 26 日, 徳島大学
9. 軽部大雅, 福田成穂, 久保敦, “伝搬型表面プラズモンのナノリッジ構造におけるブラッグ反射の観察”, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 26 日, 徳島大学
10. 軽部大雅, 岩室洋隆, 久保敦, “複素分散モデルによるフェムト秒表面プラズモン波束伝搬の解

析”，第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 19 日，青山学院大学相模原キャンパス

〈外部資金〉

1. 平成 25 年度 物質・デバイス領域共同研究課題，「ナノスケールプラズモンモードにおける対称性とコヒーレンス」

〈表彰〉

1. 久保敦, Hrvoje Petek, 平成 25 年度 日本表面科学会 第 19 回技術賞, 2013 年 11 月